

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-080879

(43)Date of publication of application : 22.03.1994

(51)Int.Cl.

C08L 83/04  
C03C 3/04  
C08K 5/00  
G03F 7/004  
G03F 7/075  
H01L 21/027  
H01L 21/312

(21)Application number : 04-231004

(71)Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.08.1992

(72)Inventor : ITO TOSHIO  
SAKATA YOSHIKAZU  
YAMAJI TETSUO  
IGARASHI YASUSHI

**(54) SILICONE RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION OF SILICIC ACID GLASS THIN FILM USING THE SAME**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject composition containing a specific poly(siloxane) and an acid generating substance capable of generating an acid by action of radioactive rays, capable of readily providing a silicic acid glass thin film useful as an insulating film, resist, etc., at a low temperature and excellent in curing characteristics, etc.

**CONSTITUTION:** The objective composition contains (A) a poly(siloxane) having C-O bond capable of cleaving by action of an acid at the all or partial side chains and all terminals and (B) an acid-generating substance capable of generating an acid by action of radioactive rays (preferably triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate). Furthermore, the component A includes a polymer obtained by hydrolyzing e.g. diacetoxy-di-tert.-butoxysilane in the presence of triethylamine and water and then reacting the product with potassium tert.-butoxide and di-tert.-butyldicarbonate. Furthermore, the component B is preferably used in a ratio of 0.05-30wt.% based on the component A.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2868672

[Date of registration]

25.12.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-80879

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R T	8319-4 J		
C 0 3 C 3/04				
C 0 8 K 5/00				
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求 未請求 請求項の数9(全 13 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-231004	(71)出願人	000000295 沖電気工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号
(22)出願日	平成4年(1992)8月31日	(72)発明者	伊東 敏雄 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気 工業株式会社内
		(72)発明者	坂田 美和 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気 工業株式会社内
		(72)発明者	山路 哲男 東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気 工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大垣 孝 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコーン樹脂組成物及びこれを用いたケイ酸ガラス薄膜の製造方法

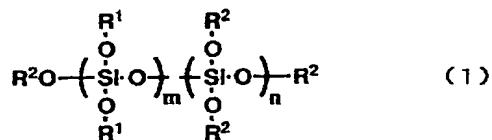
(57)【要約】

【目的】 塗布性を有しかつ従来より硬化特性及び硬化後の熱的安定性に優れるケイ酸ガラスが得られるシリコーン樹脂組成物を提供する。

【構成】 下記(1)式で示されるポリ(シロキサン)

1. 0gと、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート20mgとを5mlのメチルイソブチルケトンに溶解し塗布溶液とする。これを回転塗布法により基板上に塗布して薄膜を得る。この試料を大気中で160℃の温度で加熱しながら高圧水銀ランプからの紫外線を10分間照射する。

【化1】



1

2

【特許請求の範囲】

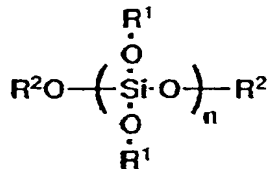
【請求項1】 酸の作用で切断可能なC-O結合を全部又は一部の側鎖及び全部の末端に有するポリ（シロキサン）と、放射線的作用により酸を発生する酸発生物質とを含むことを特徴とするシリコーン樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載のシリコーン樹脂組成物において、

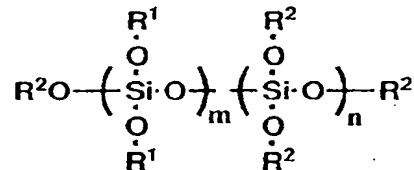
前記ポリ（シロキサン）を下記の式（1a）～（1f）＊

＊で表わされるポリ（シロキサン）から選ばれる1つまたは複数のものとしたことを特徴とするシリコーン樹脂組成物（ただし、式中のl, m, nは重合度を表わし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>各々は第3級アルキル基、1-アルキルフェニル基、1,1-ジアルキルフェニル基及びトートキシカルボニル基から選択されるものである。なお、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは同じものでも異なるものでも良い。）。

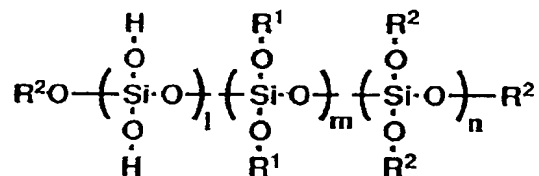
【化1】



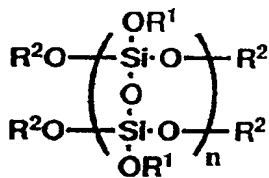
(1a)



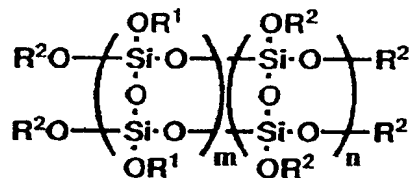
(1b)



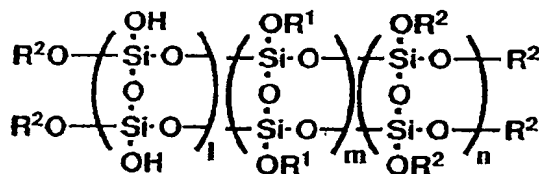
(1c)



(1d)



(1e)



(1f)

【請求項3】 請求項1に記載のシリコーン樹脂組成物において、

前記酸発生物質をヨードニウム塩、スルホニウム塩、p-tert-ブチルエンスルホナート、トリクロロメチル置換トリア

ジン及びトリクロメチル置換ベンゼンから選ばれたものとし、該酸発生物質を前記ポリ（シロキサン）の重量に対し0.01～50%の範囲で含むことを特徴とするシリコン樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1に記載のシリコン樹脂組成物において、無機酸エステルをさらに含むことを特徴とするシリコン樹脂組成物。

【請求項5】 請求項4に記載のシリコン樹脂組成物において、前記無機酸エステルをリン酸エステル又はホウ酸エステルとしたことを特徴とするシリコン樹脂組成物。

【請求項6】 請求項4又は5に記載のシリコン樹脂組成物において、前記無機酸エステルを前記ポリ（シロキサン）に対し50mol%以下含むことを特徴とするシリコン樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載のシリコン樹脂組成物の薄膜を形成し、該薄膜に対し熱処理することを特徴とするケイ酸ガラス薄膜の製造方法。

【請求項8】 請求項7に記載のケイ酸ガラス薄膜の製造方法において、前記熱処理の間の一定時間又は全ての時間において前記組成物の薄膜に対し放射線を照射することを特徴とするケイ酸ガラス薄膜の製造方法。

【請求項9】 請求項7に記載のケイ酸ガラス薄膜の製造方法において、前記熱処理前に前記組成物の薄膜の全面または一部に放射線を照射することを特徴とするケイ酸ガラス薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、例えば半導体装置などの製造で用いられるレジスト、エッチングマスク、絶縁膜、モールド材料などとして使用可能なシリコン樹脂組成物と、これを用いたケイ酸ガラス薄膜の製造方法とに関するものである。

【0002】

【従来の技術】例えば半導体装置では、配線間の絶縁や装置表面の保護のため絶縁膜が多用される。このような絶縁膜のうちのシリコン系の絶縁膜の従来の形成方法として、例えば、塗布型ガラス（Spin on Glass：SOG）を用いる方法、シリコン系原料ガスを用いたCVD法、シリコン樹脂組成物を用いる方法があった。

【0003】SOGを用いる方法とは、下地上にスピニング法によりSOGの薄膜を形成し、その後この薄膜を700～900℃程度の温度で熱処理してSiO<sub>2</sub>化するものである。

【0004】また、CVD法を用い絶縁膜を得る方法の具体例として、例えば文献I（Extended Abstracts of the

the 19th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1987, pp-447-450）に開示のものがあ

た。これは、テトラエトキシシラン及びオゾンを原料ガスとして用いたCVD法によって、SiO<sub>2</sub>膜を形成するものであった。原料ガスとしてテトラエトキシシランのみを用いた熱CVD法では、膜形成温度として650℃程度の温度が必要であったのに対し、この文献Iに記載の方法では450℃程度の温度でSiO<sub>2</sub>膜が形成できた。このため、半導体装置に対するダメージ（例えばAl配線でのマイグレーション発生）を軽減できた。また、この文献Iに記載の方法は、シラン及び酸素を原料ガスとして用いたCVD法に比べ、段差被覆性に優れるという利点も有していた。なお、いずれのCVD法でも、原料ガスに所定の添加ガスを含ませることにより、BSG膜、PSG膜、BPSG膜が形成できた。

【0005】また、CVD法を用い絶縁膜を得る方法の他の例として、文献II（Extended Abstracts of the 20th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1988, pp-609-610）に開示のものがあつた。この方法は、配線層上にこれを覆うためのSiO<sub>2</sub>膜をCVD法により形成後、このSiO<sub>2</sub>膜表面を平坦化するためにこのSiO<sub>2</sub>膜上にポリ（アルキルシロキサン）を塗布してその皮膜を形成し、次にこの皮膜に耐酸化性を付与するためにその表面を酸素プラズマにより処理し表面をSiO<sub>2</sub>化するものであった。ポリ（アルキルシロキサン）のままで、これが後の工程で行なわれるプラズマアッシングや、硫酸及び過酸化水素水の混合液による洗浄に耐えられないからである。この方法では、ポリ（アルキルシロキサン）が200℃程度の温度で硬化するので、SOGを用いる場合より工程の低温化が図れた。さらに、ポリ（アルキルシロキサン）は比較的厚い（0.6μm程度）膜厚に塗布できるため、配線層を平坦化するうえで有利であった。

【0006】また、シリコン樹脂組成物を用い絶縁膜を得る方法とは、下地上にシリコン樹脂組成物の薄膜をSOG同様にスピニング法により形成しこれを硬化させて絶縁膜とする方法である。この方法は、SOGを用いる場合に比べ低温で絶縁膜を形成できるという利点を有し、またCVD法を用いる場合に比べ、低温かつ厚い膜厚に絶縁膜を形成できる利点を有する。また、用いるシリコン樹脂組成物の種類によっては、レジストパターンやエッチングマスクの形成も可能であった。この方法に適用可能なシリコン樹脂組成物の従来例として、例えば、以下のようなものがあつた。

【0007】絶縁膜、パッシベーション膜などの形成に用い得るシリコン樹脂組成物として、例えば、(a) 特開昭60-108839号公報に開示の感光性耐熱材料、(b) 特開昭55-127023号公報に開示の紫外線硬化性樹脂組成物、(c) 特開昭62-215944号公報に開示の感光性耐熱樹脂組成物、(d) 特開昭62-

56956号公報に開示の感光性耐熱樹脂組成物、(e) 特開昭62-96942号公報に開示の耐熱性樹脂があった。これらのシリコン樹脂のうち(a)のものは、オルガノラダーポリシロキサンと不飽和基を有する官能性シランとの縮合物、ビスシリル化合物及び光増感剤から成るものであった。上記公報には、この組成物が耐熱性、ピーリングテストで良好な特性を示すことが記載されている。また(b)のものは、不飽和基を有するオルガノシロキサンと有機過酸化物とから成るものであった。上記公報には、この組成物が紫外線に感応し良好な硬化特性を示すことが記載されている。また、(c)のものは、アルキルシルセスキオキサンと芳香族ビスアジドの混合物から成るものであった。また、(d)のものの、(e)のもののいずれも、(c)のものと同様なシリコン樹脂組成物であった。

【0008】また、微細加工用レジストとして使用可能な従来のシリコン樹脂組成物として、例えば、特開昭61-144639号公報に開示の放射線感応性組成物があった。これは、シロキサンオリゴマ、キノンジアド化合物及びフェノール樹脂から成るものであり、凹凸を有する被加工基板上でのリソグラフィを微細かつ高精度に行なうための多層レジストプロセスに使用し得るものであった。これによれば良好な2層レジストパターンが形成できるという。

【0009】また、例えば、特開昭63-16623号公報や特開昭63-14432号公報には、ポリラダーオルガノシロキサンを三層レジストの中間層として即ち下層レジストを酸素プラズマでエッチングする際のマスクとして使用することが、提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、SOGを用い絶縁膜を得る方法は、少なくとも700℃程度の熱処理が必要なためこの熱によるAl配線のダメージが生じ易いので、好ましいものではなかった。

【0011】また、テトラエトキシシラン及びオゾンを原料ガスとして用いたCVD法により絶縁膜を形成する文献Iに記載の方法も、膜形成温度が450℃程度にもなるためこの熱によるAl配線のダメージが生じ易いので、好ましいものではなかった。さらに、この方法は、段差(例えば配線と基板との段差)を平坦化する性能はあまり良くない。

【0012】また、CVD-SiO<sub>2</sub>膜上にポリ(アルキルシロキサン)を塗布しこれを酸素プラズマ処理する文献IIに記載の方法は、CVD-SiO<sub>2</sub>膜の形成とポリ(アルキルシロキサン)の塗布と、さらに、酸素プラズマ処理が必要なため、プロセスが複雑になるので、好ましいものではなかった。

【0013】また、シリコン樹脂組成物を用い絶縁膜を得る方法は、SOGを用いる方法やCVD法に比べ低温プロセスでありまた簡易であるので好適といえたが、

いずれのシリコン樹脂組成物も次のような問題があった。

【0014】上述の(a)～(e)のシリコン樹脂組成物などでは、硬化後のポリマーの側鎖に有機基が残存するため、硬化物といえど高温プロセスにおいて熱分解しガスを発生しこれにより膜の損傷を引き起こす可能性がある。したがって、これらシリコン樹脂組成物は、耐熱性や化学的安定性において無機のSiO<sub>2</sub>よりも劣ることは明らかである。

【0015】また、微細加工用レジストとして使用可能なシリコン樹脂組成物として例示した特開昭61-144639号公報に開示のものは、シロキサンオリゴマ以外にキノンジアド化合物やフェノール樹脂を含んでいるために必然的に珪素含有率が低下する。そのため、このシリコン樹脂の皮膜の酸素プラズマ耐性は無機のSiO<sub>2</sub>膜に比べ劣るので、この皮膜は3層レジストプロセスの上層及び中間層の機能を完全に併せて持つレベルのものではなかった。

【0016】また、特開昭63-16623号公報や特開昭63-14432号公報に開示のように、3層レジストプロセスの中間層としてポリラダーオルガノシロキサンの硬化膜を用いる技術では、中間層を無機のSiO<sub>2</sub>膜で構成する場合に比べ、プラズマ耐性の点で劣ってしまうという問題点があった。

【0017】この発明はこのように鑑みなされたものであり、従ってこの出願の第一発明の目的は絶縁膜としてさらにレジストとしても使用可能で然も従来よりガラス化されたシリコン系絶縁膜が得られるシリコン樹脂組成物を提供することにある。さらに、この第一発明の目的は、シリコン以外の無機物がドーブされたシリコン系絶縁膜が容易に得られるシリコン樹脂組成物を提供することにある。また、この出願の第二発明は、第一発明のシリコン樹脂組成物を用い簡易にケイ酸ガラスを形成する方法を提供することにある。

【0018】

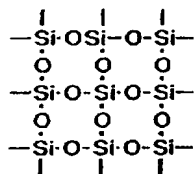
【課題を解決するための手段、及び作用】この第一発明の目的の達成を図るため、この出願に係る発明者は種々の検討を重ねた。その結果、硬化工程などの処理後に次の(2)式に示すようなSiO<sub>2</sub>ネットワークの形またはこれに近い形に最終的に変化するシリコン樹脂を含む組成物を構成すれば良いと考えた。そのためには、式(2)の構造のSi-Oの繰り返し単位を切り取って得られる次の(3)式に示すような前駆体が目的のシリコン樹脂組成物の構成成分となり得るのではないかと考えた。そして、特に、硬化工程などの処理後に(2)式に示すようなSiO<sub>2</sub>ネットワークの形またはこれに近い形を得るという目的からすれば、(3)式に示した前駆体のSi-O鎖のSi上の基が、次の(4)式に示すように、O-Hであることが理想であると考えた。さらに、(3)式に示した前駆体の末端もO-Hであること

7

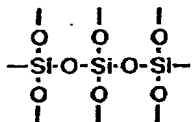
が理想であると考えた。しかし、(a).本来、シラノールよりもシロキサンの方が平衡論的に生成し易いので、シロキサンに起因するゲル化を生じさせずに(3)式のような前駆体を単離することは困難なこと、(b).前駆体の、シリコーン樹脂組成物塗布溶液中での安定性を確保する必要があること、を考えると、(4)式で示されるものは必ずしも好ましいとはいえない。そこで、この出願に係る発明者は、好適な保護基により(4)式で示される前駆体のシラノールを部分的に保護したシリコーン樹脂を含むシリコーン樹脂組成物を構成するという結論に達した。

【0019】

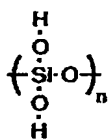
【化2】



(2)



(3)



(4)

8

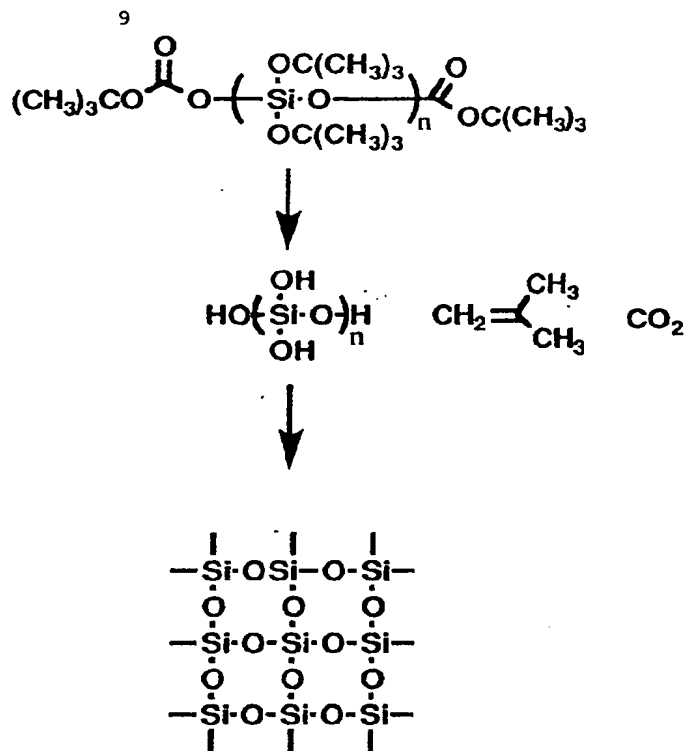
【0020】従って、この出願の第一発明のシリコーン樹脂組成物（以下、「組成物」と略称することもある。）は、酸の作用で切断可能なC-O結合を全部又は一部の側鎖及び全部の末端に有するポリ（シロキサン）と、放射線的作用により酸を発生する酸発生物質とを含むことを特徴とする。

【0021】この第一発明の構成によれば、酸の作用で切断可能なC-O結合によりシラノールが全部又は一部保護されたポリ（シロキサン）と、酸発生物質とを含むシリコーン樹脂組成物が得られる。この組成物では、これに適度な熱を与えるか及び又は放射線を照射すると、酸発生物質が酸を発生する。この酸はポリ（シロキサン）のSi-O-C結合のO-C間を切断するのでポリ（シロキサン）の末端及び側鎖はシラノールになる。そして、このシラノール部分が適度な加熱処理により縮合する。この結果、上記(2)式に示すようなSiO<sub>2</sub>ネットワークまたはこれに近い形が形成されと考えられる。また、組成物への放射線照射を部分的に行なうと、上記O-C結合の切断及びシラノールの縮合は組成物の放射線照射部分のみで選択的に起こるので、部分的なSiO<sub>2</sub>化が可能になる。従って、この組成物はパターン形成材料（レジスト）としても利用できる。なお、ここで放射線とは、光、電子ビーム、X線、またはイオンビームなどをいうものとする。

【0022】下記の(5)式に、全部の側鎖が、酸で切断可能なC-O結合を有する保護基としての例えばt-ブチル基により保護され、かつ、全部の末端が、酸で切断可能なC-O結合を有する保護基としての例えばt-ブトキシカルボニル基により保護された、単鎖ポリ（シロキサン）における、C-O結合の切断、シラノールの縮合及びSiO<sub>2</sub>化の一連の反応を、示した。

【0023】

【化3】



【0024】なお、この第一発明で用い得るポリ（シロキサン）の具体例として、例えば、上述の（1a）～（1f）で表わされるポリ（シロキサン）から選ばれる1つまたは複数のもの（たとえば混合物）を挙げることができる。ただし、式中の1、m、nは重合度を表わし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>各々は第3級アルキル基、1-アルキルフェニル基、1、1-ジアルキルフェニル基及びト-ブトキシカルボニル基から選択されるものである。なお、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは同じものでも異なるものでも良い。

【0025】（1a）～（1f）に示した各ポリ（シロキサン）のうちの線状のポリシロキサンは、例えば、ジアセトキシジ-ト-ブトキシシランを加水分解したものの末端のシラノールを保護基としての例えばト-ブトキシカルボニル基で封鎖することにより得られる。加水分解の条件によっては側鎖のト-ブトキシの一部がシラノールに変わるのでこの側鎖は、加水分解物の末端のシラノールを保護基（ト-ブトキシカルボニル基）で封鎖する際にこの保護基で同様に封鎖されるが、このことはこのポリ（シロキサン）がSi-O<sub>2</sub>化するうえで問題とはならない。側鎖がト-ブチル基で保護されているのが、ト-ブトキシカルボニル基により保護されているのが、いずれも後に切断されるからである。また、一部の側鎖がシラノールのままでも良い。しかし、先にも述べたように、側鎖がシラノールになっている割合があまり高いと組成物の塗布溶液としての安定性に問題が生じるので、置換基中に占めるシラノールの割合は適正化する必

要があり、50%以下であることが好ましい。即ち、上述の（1c）式や（1f）式でいえば1/（1+m+n）≤0.5が好ましい。

【0026】なお、用いるポリ（シロキサン）の好適な分子量範囲は、当該シリコーン樹脂組成物の用途に応じ任意に選べ、特に制限はない。しかし、例えば半導体装置の製造プロセスに適用する場合にはこの組成物を用い塗布溶液を調製しこれを下地上に塗布して組成物の皮膜を形成する必要がある。その場合、分子量が小さすぎると皮膜の形成が困難であり、分子量が大きすぎると塗布溶液の調製が困難であるので、分子量は1,000～1,000,000の範囲とするのが良い。また、第一発明の組成物をレジストとして用いる場合その解像度はポリ（シロキサン）の分子量に左右されるので、その点を考慮しても、分子量は1,000～1,000,000の範囲とするのが良い。

【0027】また、この第一発明の組成物に含ませる酸発生物質は、従来から知られている種々のものを使用できる。しかし、ハロゲン化水素酸はその触媒作用が弱いのであまり適さない。また、組成物に対する熱処理温度が60～200℃で済むように酸発生物質を選択するのが良い。酸発生物質は、組成物の保存安定性を考えると室温で酸を発生するようなものを用いることは避けるのが一般的であるし、また、あまり高温で酸を発生するような酸発生物質を選択することは低温で絶縁膜を得るといふ本願の目的を損ねるからである。また、このような



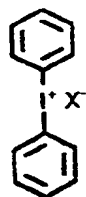
温度であれば、シラノール縮合を促すことも十分おこなえるからである。これらの点から、下記の式(I)、(II)で示されるような各種のヨードニウム塩、下記の式(III)、(IV)で示されるような各種のスルホニウム塩、下記の式(V)で示されるような各種のp-トルエンスルホナート、下記の式(VI)で示されるような各種のトリクロロメチル置換トリアジン、下記の式(VII)で示されるような各種のトリクロロメチル置換ベンゼンなどは、ハロゲン化水素酸より強い酸を発生するので好適である。ただし、(I)～(IV)式において、Xは例えばB

F、AsF<sub>5</sub>、SbF<sub>5</sub>、ClO<sub>4</sub>、又はCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>である。また、(V)式においてRは例えば下記の(A)式又は(B)式で示されるものである。また、(VI)式においてRは例えばCCl<sub>3</sub>、下記の(C)式、(D)式、(E)式、(F)式又は(G)式で示されるものである。また、(VII)式においてR<sup>1</sup>は例えばClまたはHであり、R<sup>2</sup>は例えばCl又はCCl<sub>3</sub>である。  
【0028】  
【化4】

(8)

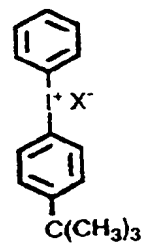
特開平6-80879

13

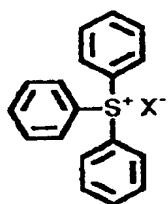


(I)

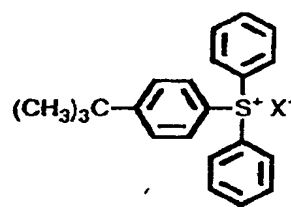
14



(II)



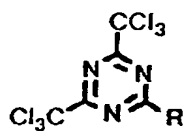
(III)



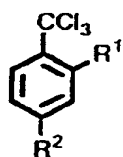
(IV)



(V)



(VI)

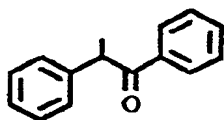


(VII)

[0029]

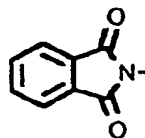
[化5]

15



(A)

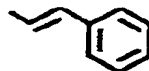
16



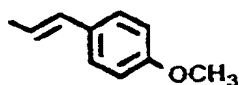
(B)



(C)



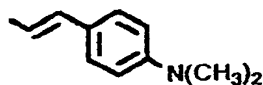
(D)



(E)



(F)



(G)

【0030】上述の酸発生剤は、市販されているか、または、例えばジェイ・ブイ・クリベロ (J. V. Crivello) 等による方法 [ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、ポリマー・ケミストリー・エディション (J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 18, 2677 (1980))] や [同 22, 69 (1984)] により合成することができる。

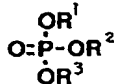
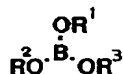
【0031】これらの酸発生剤は、用いるポリ(シロキサン)の重量に対し0.01%以上添加することで目的の酸の作用は得られる。しかし、その量が多過ぎると組成物の塗布膜が脆弱になったりするので、0.01~50%の範囲、好ましくは0.05~30%の範囲の量で添加するのがよい。

【0032】また、一般に半導体集積回路で用いられる絶縁膜には、これにアルカリ金属イオンをゲッターリングする機能を付与するために、また、リフローを容易にするために、リンやホウ素がドーピングされている。いわゆる

PSG膜やBSG膜である。したがって、この第一発明においても、PSG膜やBSG膜を容易に得られれば好適である。このため、この第一発明のシリコン樹脂組成物は、無機酸エステル例えばリン酸エステル又はホウ酸エステルをさらに含むことができる。具体的には、上述のポリ(シロキサン)と同じく、酸の作用で切断されるC-O結合がリンに結合した例えば下記(6a)で示されるリン酸エステルや、同じくボロンに結合した例えば下記(6b)で示されるホウ酸エステルをさらに含ませた組成物を構成することができる。ただし、(6a)式、(6b)式において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 各々は第3級アルキル基、1-アルキルフェニル基、1,1-ジアアルキルフェニル基及びt-ブトキシカルボニル基から選択されるものである。なお、R<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub>、それぞれは同じものでも異なるものでも良い。

【0033】

【化6】



【0034】なお、第一発明の組成物に無機酸エステルをさらに含ませる場合のその添加量に特に制限はなく必要量を添加することができる。しかし、 $\text{SiO}_2$ 化をするための熱処理工程において組成物の皮膜の流動性をおさえるためにはポリ(シロキサン)に対し50mol%以下とするのが良い。

【0035】一方、この出願の第二発明のケイ酸ガラスの製造方法によれば、第一発明の組成物の薄膜を形成し、該薄膜に対し熱処理することを特徴とする。この第二発明の実施に当たり、熱処理の間の一定時間又は全ての時間において前述の組成物の薄膜に対し放射線を照射するのが好適である。放射線の照射により組成物中の酸発生物質が酸を発生しこの酸がポリ(シロキサン)のC-O結合の切断を容易にするからである。また、この第二発明の実施に当たり、前述の熱処理前に前述の組成物の薄膜の全面または一部に放射線を照射することもでき、放射線を薄膜全面に照射した場合薄膜全所中で酸発生物質から酸を発生させることが出来、また、放射線を薄膜の一部分に選択的に照射した場合、この薄膜の放射線照射部分中においてのみ酸発生物質から酸が発生されるのでパターンニングが行なえるからである。

【0036】

【実施例】以下、この出願の第一発明のシリコーン樹脂組成物の実施例と第二発明のケイ酸ガラスの製造方法の実施例について併せて説明する。しかしながら、以下の説明中で挙げる使用材料及びその量、処理時間、処理温度、膜厚などの数値的条件は、これら発明の範囲内の好適例にすぎない。従って、これらの発明は、これら条件にのみ限定されるものではない。また、以下の各実施例は、上記(1b)式または(1e)式中の $\text{R}^1$ が $\text{t}$ -ブチル基、 $\text{R}^2$ が $\text{t}$ -ブトキシカルボニル基の場合の例である。

【0037】1. ポリ(シロキサン)の合成例の説明  
第一発明の組成物の一構成成分であるポリ(シロキサン)を以下に説明するように合成する。

【0038】1-1. 合成例1(上述の(1b)式のもの)の合成例)

ジASETキシジー $\text{t}$ -ブトキシラン5.8g(20mmol)をテトラヒドロフラン(THF)100mlに溶解し、この溶液を0℃に冷却する。この溶液にトリエチルアミン0.21g、水3.6mlを加える。これを室温で1時間攪拌した後、80℃の温度まで昇温し12時間反応させる。これを冷却後これに水100mlを加えて希釈し、その後、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した後、セライトを通して濾過する。これにカリウム $\text{t}$ -ブトキシド2.24g、ジ $\text{t}$ -ブチルジカーボネー

ト4.36gを加える。これを室温で2時間反応させた後、反応混合物を氷水中に投入しこれを酢酸エチルで抽出する。抽出液を50ml程度までに濃縮しこれを冷メタノール中に滴下する。生じた沈殿を濾取し、これを真空乾燥機で一晩乾燥する。これにより3.2gのポリマが得られる。

【0039】このポリマの核磁気共鳴(NMR)では、 $^1\text{H}$  NMR中、 $\text{t}$ -ブチル基に由来するピークが $\delta$ 1.1及び1.3に観測された。そして、両者の強度比は90:10であった。また、IR(赤外)スペクトルでは、波数1150 $\text{cm}^{-1}$ にシロキサンに基づく強い吸収が観測され、波数1360、1390 $\text{cm}^{-1}$ に $\text{t}$ -ブチル基のC-C結合の吸収が観測された。また、ゲル透過クロマトグラフィ(GPC)による分子量測定の結果は $M_w = 34000$ 、 $M_w/M_n = 1.6$ であった。

【0040】1-2. 合成例2(上述の(1e)式のもの)の合成例)

テトラASETキシラン20g(76mmol)をTHF100mlに溶解し、この溶液を0℃に冷却する。この溶液に、カリウム $\text{t}$ -ブトキシド8.5g(76mmol)をTHF50mlに溶解したものを、10分間で滴下する。次に、この溶液を1時間攪拌した後冷浴から外し室温まで自然に昇温させる。次に、この溶液の加熱、還流を12時間行なう。冷却後、THFを減圧留去する。次に、これをメチルイソブチルケトン(MIBK)300mlに溶解した後、この溶液にトリエチルアミン2.3gを加え0℃に冷却する。次に、この溶液に水41mlを30分間で滴下する。この溶液を1時間攪拌した後冷浴から外し室温まで自然に昇温させる。次に、この溶液の加熱、還流を5時間行なう。これを冷却後、これに水100mlを加えて、生成ポリマを抽出する。有機層を硫酸マグネシウムで1夜乾燥した後、セライトを通して濾過する。ろ液から溶媒を減圧留去して全量を50ml程度にした後これを $n$ -ヘキサン中に投入する。これにより生じた沈殿を濾取すると7gの粉末が得られる。

【0041】この粉末のNMRでは、 $^1\text{H}$  NMR中、 $\text{t}$ -ブチル基に由来するピークが $\delta$ 1.13に、シラノールに由来するピークが $\delta$ 4.0付近にそれぞれ観測された。そして、両者の強度比は30:70であった。また、IRスペクトルでは、波数1150 $\text{cm}^{-1}$ にシロキサンに基づく強い吸収が観測され、波数1360、1390 $\text{cm}^{-1}$ に $\text{t}$ -ブチル基のC-C結合の吸収が観測された。また、GPCによる分子量測定の結果は $M_w = 42000$ 、 $M_w/M_n = 1.6$ であった。

【0042】次に、この粉末7gをTHF50mlに溶解しこれにカリウム $\text{t}$ -ブトキシド16.0g(152mmol)、ジ $\text{t}$ -ブトキシジカーボネート33.2g(152mmol)をそれぞれ加え、室温で4時間反応させる。反応混合物を氷水中に投入しこれを酢酸エチ

ルで抽出する。抽出液を50ml程度までに濃縮しこれをメタノール中に滴下する。生じた沈殿を濾取し、これを真空乾燥機で一夜乾燥する。これにより6.2gのポリマが得られる。

【0043】このポリマのNMRでは、重CDCI<sub>3</sub>中、 $\alpha$ -ブチル基に由来するピークが $\delta$ 1.1及び1.3に観測された。そして、両者の強度比は30:70であった。また、IRスペクトルでは、波数1150cm<sup>-1</sup>にシロキサンに基づく強い吸収が観測され、波数1360、1390cm<sup>-1</sup>に $\alpha$ -ブチル基のC-C結合の吸収が観測された。また、GPCによる分子量測定の結果はMw=52000、Mw/Mn=1.6であった。

【0044】2. 組成物及びこれを用いたケイ酸ガラス薄膜製造の実施例

#### 2-1. 実施例1の組成物

合成例1で得たポリ(シロキサン)1.0gと、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート(上記(III)式のXがCF<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>のもの)20mgとを所定量(後述する。)のMIBKに溶解し、次に、この溶液を直径0.2 $\mu$ mの孔を有するメンブレンフィルタにより濾過して第1実施例の組成物の塗布溶液とする。そして、この組成物をこの実施例では以下の3通りの使用法に従い使用する。なお、下記の2-1-1項で用いる塗布溶液はMIBKの使用量を5mlとして調製し、2-1-2項、2-1-3項でそれぞれ用いる塗布溶液はMIBKの使用量を10mlとして調製している。目的に応じた膜厚の薄膜を得るために塗布溶液の粘度を調整するためである。

【0045】2-1-1. 加熱+紫外線照射による薄膜化の例

線幅1 $\mu$ m、高さ0.6 $\mu$ mのアルミニウム(A1)配線をピッチ2 $\mu$ mで配置した配線パターンによる段差を形成してあるシリコン基板上に、第1実施例の組成物の塗布溶液を回転塗布法により塗布する。この試料をホットプレート上で80℃の温度で1分間ソフトベークする。これにより、シリコン基板上に第1実施例の組成物の厚さ1.0 $\mu$ mの薄膜を形成する。次に、この試料を大気中で160℃の温度に加熱しながらこれに高圧水銀ランプから出る紫外線を10分間照射する。次に、この加熱及び紫外線照射済みの薄膜のA1配線上でない部分のIRスペクトルを測定したところ、波数1100cm<sup>-1</sup>付近以外には大きな吸収はないことが分かった。

【0046】また、この加熱及び紫外線照射済みの薄膜は、アセトン、DMF(ジメチルホルムアミド)、アルコールなどの有機溶剤には全く溶解せず、また、水、硫酸と過酸化水素水との混合液、発煙硝酸のいずれに浸漬した場合も全く侵されないことが分かった。

【0047】また、この試料を450℃の温度で2時間ベークした後も、この加熱及び紫外線照射済みの薄膜に

クラックの発生は認められなかった。

【0048】また、試料を割って走査型電子顕微鏡(SEM)による観察をしたところA1配線と基板との段差は組成物の薄膜によりほぼ完全に平坦化されていることが分かった。

【0049】これらのことから、この発明の組成物は、160℃程度の加熱処理及び紫外線照射処理により、ガラス化し然も段差の平坦化が図れるものであることが理解できる。

【0050】2-1-2. 多層レジスト法の間層への適用例

線幅1 $\mu$ m、高さ0.6 $\mu$ mのアルミニウム(A1)配線をピッチ2 $\mu$ mで配置した配線パターンによる段差を形成してあるシリコン基板上に、MP1400-31(シップレー社製フォトリソレジスト)を塗布し、この試料をホットプレート上で100℃の温度で1分間ベークしさらに200℃の温度で5分間ベークして厚さ1 $\mu$ mの下層を形成する。

【0051】次に、この下層上に上述の2-1-1項で説明した手順により第1実施例の組成物の薄膜を形成しソフトベークをする。ただし、この場合の塗布溶液はMIBK量を10mlとして調製したものであるため、得られた薄膜の膜厚は0.2 $\mu$ mとなる。次に、この薄膜に対し2-1-1項で説明したと同様な条件で加熱及び紫外線照射処理をする。これにより、第1実施例の組成物の薄膜をガラス化したものから成る中間層が得られる。

【0052】次に、この中間層上に厚さが0.3 $\mu$ mのSAL601-ER7電子線レジスト層(シップレー社製)を形成する。次に、この電子線レジスト層に対し、EB露光機(ELS3300(エリオニクス社製))を用い加速電圧20KVで種々の露光量でラインアンドスペースの評価図形をそれぞれ描画する。この試料をホットプレート上で115℃の温度で2分間露光後ベークをし、次いで所定の現像液により現像をする。得られたパターンを測長機(日立製作所製S6000)により観察したところ、露光量12 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>で0.2 $\mu$ mのラインアンドスペースパターンが解像できていることが分かった。

【0053】次に、このレジストパターンをマスクとし、ドライエッチャー(日電アネルバ製DEM451)を用い中間層(第1実施例の組成物より得た層)をパターニングする。このエッチングを、エッチングガスとしてCF<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>との混合ガスを用い、その流量をCF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=18/2sccmとし、ガス圧を20Paとし、電力密度を0.12W/cm<sup>2</sup>とした条件で、行なう。

【0054】次に、エッチングガスを、O<sub>2</sub>ガスの流量を50sccmとし、ガス圧を、0Paとし、電力密度を0.12W/cm<sup>2</sup>とした条件で、行なう。

【0055】得られたパターン(三層パターン)の断面

をSEMにより観察したところ、A1配線が形成されている上においても寸法変動無く、0.2 $\mu$ mのラインアンドスペースパターンが形成できていることが分かった。

【0056】このことから、この発明の組成物は多層レジスト法の中間層形成用材料としても使用できることが分かる。

【0057】2-1-3. レジストとしての使用例  
シリコンウエハ上に2-1-1項で説明した手順により第1実施例の組成物の薄膜を形成しさらにソフトベークする。ただし、この場合の塗布溶液はMIBK量を10mlとして調製したものであるため、得られた薄膜の膜厚は0.2 $\mu$ mとなる。次に、この薄膜をEB露光機(ELS3300(エリオニクス社製))を用い加速電圧20KVでかつ露光量を種々の条件として500 $\mu$ m $\square$ のパターンをそれぞれ露光する。この試料をホットプレート上で120 $^{\circ}$ Cの温度で2分間露光後ベークをし、次いでクロロベンゼンで30秒間現像し、その後、シクロヘキサンで30秒間リンスする。得られたパターンの屈折率を測定したところ、露光量を3 $\mu$ C/cm $^2$ として得たパターン部分での屈折率は1.512であり、露光量を30 $\mu$ C/cm $^2$ として得たパターン部分での屈折率は1.383であることが分かった。なお、この薄膜の、電子線露光を行なう前の屈折率は、1.718であった。また、シリコン熱酸化膜の屈折率は1.43である。このことから、この発明の組成物は、電子線露光および加熱処理した部分が選択的にガラス化するものであることが分かる。然も、電子線の露光量によりガラス化の程度に差がでることが分かる。

【0058】2-2. 実施例2の組成物

実施例1の組成物の構成において、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートの使用量を100mgとしたこと以外は、実施例1の手順と同様な手順で実施例2の組成物の塗布溶液を調製する。ただし、MIBKの使用量は10mlとしている。

【0059】次に、厚さが1 $\mu$ mのMP1400-31ホトレジスト層形成済みのシリコン基板のこのホトレジスト層上に、実施例2の組成物の薄膜を回転塗布し、次に、この試料を、ホットプレート上で80 $^{\circ}$ Cの温度で1分間ソフトベークを行なう。これにより、ホトレジスト層上に、実施例2の組成物の厚さが0.2 $\mu$ mの薄膜が得られる。

【0060】次に、この薄膜をEB露光機(ELS3300(エリオニクス社製))を用い加速電圧20KVでラインアンドスペースパターンを種々の露光量でそれぞれ露光する。露光済み試料をホットプレート上で120 $^{\circ}$ Cの温度で5分間露光後ベークをし、次いでクロロベンゼンで30秒間現像し、その後、シクロヘキサンで30秒間リンスする。得られた資料をSEMにより観察したところ、露光量3 $\mu$ C/cm $^2$ の条件で0.2 $\mu$ mのラインアンドスペースパターンが解像できていることが分

かった。

【0061】また、同様にして別の試料を作製しこれに対し、ドライエッチャー(日電アネルバ社製DEM451)を用い、エッチングガスをO $_2$ とし、O $_2$ 流量を50sccmとし、ガス圧を1.3Paとし、パワー密度を0.12W/cm $^2$ とした条件で、エッチングを行なう。得られた試料をSEMにより観察したところ、高さが1.1 $\mu$ mの0.2 $\mu$ mのラインアンドスペースパターンが形成されていることが分かった。

【0062】2-3. 実施例3の組成物

実施例1の組成物の構成において、用いるポリ(シロキサン)を合成例2のものとしたこと以外は実施例1の組成物と同様にして実施例3の組成物の塗布溶液を調製する。ただし、MIBKの使用量は5mlとしている。

【0063】次に、上述の2-1-1項と全く同様な手順で、A1配線パターン付きのシリコン基板上にこの実施例3の組成物の薄膜形成をし、この試料のソフトベーク、加熱及び紫外線照射処理、IRスペクトル観察、耐溶剤性調査、450 $^{\circ}$ Cでの耐熱性調査並びにSEM観察をそれぞれ行なう。その結果、この実施例3の組成物でも実施例1の組成物同様にガラス化及び平坦化が可能ながことが分かった。

【0064】2-4. 実施例4の組成物(リン酸エステル添加の例)

2-4-1. 加熱+紫外線照射による薄膜化の例

合成例1で得たポリ(シロキサン)1.0gと、リン酸トリ-nブチル72mg(5.0mol%)と、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート5mgとを5mlのMIBKに溶解し、次に、この溶液を直径0.2 $\mu$ mの孔を有するメンブレンフィルタにより濾過して第4実施例の組成物の塗布溶液とする。

【0065】次に、上述の2-1-1項と全く同様な手順で、A1配線パターン付きのシリコン基板上にこの実施例4の組成物の薄膜を形成し、この試料のソフトベーク、加熱及び紫外線照射処理、IRスペクトル観察、耐溶剤性調査、450 $^{\circ}$ Cでの耐熱性調査並びにSEM観察をそれぞれ行なう。その結果、この実施例4の組成物でも実施例1の組成物同様にガラス化及び平坦化が可能ながことが分かった。ただし、この場合のIRスペクトルでは、波数2600cm $^{-1}$ 及び1000cm $^{-1}$ にリン酸由来の吸収がそれぞれ観測された。

【0066】2-4-2. 用いるMIBKの量を10mlとしたこと以外は上述の2-4-1項の手順により実施例4の組成物の塗布溶液(粘度が2-1-4のものより低い塗布溶液)を調製する。

【0067】シリコンウエハ上に2-1-1項で説明した手順により第1実施例の組成物の薄膜を形成しさらにソフトベークする。ただし、塗布溶液調製時のMIBK量を10mlとしているため、得られた薄膜の膜厚は0.2 $\mu$ mとなる。次に、この薄膜をEB露光機(EL

S3300（エリオニクス社製）を用い加速電圧20KVでかつ露光量を種々の条件として500 $\mu\text{m}$ □のパターンをそれぞれ露光する。この試料をホットプレート上で120℃の温度で2分間露光後ベークをし、次いでクロロベンゼンで30秒間現像し、その後、シクロヘキサンで30秒間リンスする。得られたパターンの屈折率を測定したところ、露光量を3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ として得たパターン部分での屈折率は1.512であり、露光量を30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ として得たパターン部分での屈折率は1.383であることが分かった。なお、この薄膜の、電子線露光を行なう前の屈折率は、1.718であった。また、シリコン熱酸化膜の屈折率は1.43である。このことから、この発明の組成物は、電子線露光および加熱処理した部分が選択的にガラス化するものであることが分かる。然も、電子線の露光量によりガラス化の程度に差がでることが分かる。

【0068】2-5. 実施例5の組成物（リン酸エステル添加の他の例）

実施例4の構成（MIBKを5mlとしている構成）において、用いるポリ（シロキサン）を合成例2で得たポリ（シロキサン）としたこと以外は実施例4の組成物と全く同様にして実施例5の組成物の塗布溶液を調製する。

【0069】次に、上述の2-1-1項と全く同様な手順で、A1配線パターン付きのシリコン基板上にこの実施例4の組成物の薄膜を形成し、この試料のソフトベーク、加熱及び紫外線照射処理、IRスペクトル観察、耐溶剤性調査、450℃での耐熱性調査並びにSEM観察をそれぞれ行なう。その結果、この実施例5の組成物\*

でも実施例1の組成物同様にガラス化及び平坦化が可能ながことが分かった。ただし、この場合のIRスペクトルでは、波数2600 $\text{cm}^{-1}$ 及び1000 $\text{cm}^{-1}$ にリン酸に由来の吸収がそれぞれ観測された。

【0070】

【発明の効果】上述した説明からも明らかなように、この出願の第一発明のシリコーン樹脂組成物によれば、側鎖及び末端を所定の基で保護したポリ（シロキサン）と、このポリ（シロキサン）の保護基を外し側鎖及び末端のシラノール化を促す酸を発生する酸発生物質とを含む。このため、この組成物の硬化物中には有機基が残存しずらいので、よりガラス化されたケイ酸ガラス薄膜が得られる。また、このようなケイ酸ガラスは、酸発生物質から酸を発生させ得る程度の温度で組成物を加熱するか及び又は組成物に放射線を照射することで得られるので、低温で（実施例でいえば200℃以下の温度で）形成できる。また、この組成物は、絶縁膜、多層レジストプロセスでのエッチングマスク、さらにレジストとしても使用できる。このため、この組成物をLSI等の半導体素子製造工程に利用した場合、低温プロセスが実現できるので配線のマイグレーションなどを抑制できるから、素子の信頼性向上が期待できる。

【0071】また、リン酸エステル又はホウ酸エステルをさらに含む組成物とした場合は、PSG膜やBSG膜を従来より低温かつ簡易に形成できる。

【0072】また、この出願の第二発明によれば、第一発明のシリコーン樹脂組成物を用い簡易にケイ酸ガラス薄膜を形成できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

G03F 7/075

H01L 21/027

21/312

識別記号

511

庁内整理番号

C 7352-4M

FI

技術表示箇所

(72)発明者 五十嵐 泰▲史▼

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気工業株式会社内